

② **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑫ Anmeldenummer: 87200680.4

⑤ Int. Cl.⁴: **C08F 255/02 , C09J 3/00 ,
/(C08F255/02,22:06,212:08)**

⑬ Anmeldetag: 11.04.87

⑬ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.10.88 Patentblatt 88/42

⑭ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦ Anmelder: **STAMICARBON B.V.**
Mijnweg 1
NL-6167 AC Geleen(NL)

⑧ Erfinder: **Vroomans, Hubertus Johannes**
Spaanse Singel 18
NL-6191 GK Beek (L.)(NL)

⑨ Vertreter: **Hoogstraten, Willem Cornelis**
Roeland et al
OCTROOBUREAU DSM Postbus 9
NL-6160 MA Geleen(NL)

⑤4 **Gepfropfte lineare Polyethylene mit geringer Dichte, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendungen.**

⑤7 Die Erfindung betrifft gepfropfte lineare Polyethylene mit geringer Dichte ($< 940 \text{ kg/dm}^3$) (LLPDE) und insbesondere mit sehr geringer Dichte (Dichte $\leq 910 \text{ kg/dm}^3$) (VLDPE) und mit äusserst geringer Dichte (Dichte $\leq 900 \text{ kg/dm}^3$) (ULDPE), die insbesondere mit Styrol/Maleinsäureanhydrid gepfropft sind.

Diese Polyethylene sind sehr gute Schlagfestigkeitsmodifizierungsmittel, welche sehr gut UV-beständig sind und eine hohe Zähigkeit haben und keine Verfärbung der mit ihnen modifizierten Polyamide und Polyester bedingen. Sie lassen sich in einfacher und wirtschaftlicher Weise in hohen Umsätzen herstellen.

Auch sind diese Polyethylene sehr geeignet als Schlagfestigkeitsmodifizierungsmittel, Klebemittel oder Klebeschichten, Heissiegelschichten, Haftsichten in Mehrschichtfilmen oder -folien, Verträglichkeitserhöhungsmittel sowie Haftverbesserungsmittel oder als Komponenten derartiger Mittel bzw. Schichten.

Gepfropfte Polyethylene können hergestellt werden durch Umsetzung eines Polyethylens mit niedriger Dichte mit dem Aufpfropfungsmaterial bei einer Temperatur oberhalb 110°C unter Einwirkung von Scherkräften unter Verwendung von radikalischen Katalysatoren und gegebenenfalls Antioxidationsmitteln, wobei das Aufpfropfungsmaterial gegebenenfalls in Anwesenheit eines Lösungsmittels eingesetzt wird.

EP 0 286 734 A1

GEFPROPFTE LINEARE POLYETHYLENE MIT GERINGER DICHT, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNGEN

Die Erfindung betrifft neue gefropfte lineare Polyethylene mit einer Dichte unter 940 kg/m^3 , insbesondere mit carboxylgruppenhaltigen Verbindungen gefropfte Polyethylene, ferner Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendungen dieser Polyethylene.

Aus der DE-A-2 108 749 sind Polymere, die freie Carboxylgruppen enthalten, insbesondere lineare Polyethylene mit hoher Dichte ($d > 940 \text{ kg/m}^3$, HDPE) und verzweigte Polyethylene mit niedriger Dichte ($d < 940 \text{ kg/m}^3$, LDPE) bekannt. Diese Polymere eignen sich nicht als Schlagfestigkeitsmodifizierungsmittel für Kunststoffe.

Die bisher bekannten Schlagfestigkeitsmodifizierungsmittel für Kunststoffe, wie mit Acrylsäure modifiziertes Polyethylen, mit Maleinsäureanhydrid modifizierter EPDM-Kautschuk, Copolymere aus Acrylsäure und Acrylsäureestern und Ethylen und Terpolymere aus Ethylen, Acrylsäureestern und Maleinsäureanhydrid, sind mit dem Nachteil behaftet, dass sie eine Verfärbung der modifizierten Polyamide und Polyester bedingen, aufwendig herzustellen sind, wobei relativ niedrige Umsätze erreichbar sind, und bezüglich ihrer schlagfestigkeitsmodifizierenden Wirkung noch verbesserungswürdig sind.

Gefropftes Polybutadien hat den Nachteil, nicht genügend UV-beständig zu sein, während Polymere auf Acrylatbasis (z.B. Methylmethacrylatpolymer) schon bei relativ hohen Temperaturen spröde werden.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, neue Verbindungen zu schaffen, welche in sich die Vorteile und Verwendungsmöglichkeiten der aus der DE-A-2 108 749 bekannten Polymeren mit der Einsatzmöglichkeit als Schlagfestigkeitsmodifizierungsmittel für Kunststoff ohne die obengenannten Nachteile in sich vereinigen und eine gute UV-Beständigkeit sowie eine hohe Zähigkeit auch bei niedrigen Temperaturen besitzen.

Diese Aufgabe wird durch gefropfte, insbesondere mit carboxylgruppenhaltigen Materialien, lineare Polyethylene mit einer Dichte unter 940 kg/m^3 (LLDPE) gelöst.

Die Erfindung beruht auf der Feststellung, dass gefropfte lineare Polyethylene mit niedriger Dichte in überraschender Weise besonders günstige Eigenschaften haben und sowohl sehr gute Schlagfestigkeitsmodifizierungsmittel für beispielsweise Polyamide, Polycarbonate, Polyacetate, vinylaromatische Polymere und Polyester sind, als auch eine sehr gute UV-Beständigkeit und hohe Zähigkeit aufweisen und keine Verfärbungen bedingen, wobei sie ausserdem in hervorragender Weise geeignet sind als Klebemittel oder Klebschichten, als Haftsichten in Mehrschichtfolien, als Heissriegelschichten, als verträglich machende Mittel für polare und apolare Kunststoffe, die gegebenenfalls mit mineralischen Füllstoffen gefüllt sind, wobei sie sich ausserdem für einen Einsatz in Mischungen mit anderen Polymeren, insbesondere Polyolefinhomo- und -copolymeren (wie beispielsweise Polypropylen, EPDM-Kautschuk, verschiedene Polyethylene etc.) eignen. Dabei können sie in einfacher Weise zur Erzielung der jeweils gewünschten Eigenschaften massgeschneidert hergestellt werden.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäss gefropften linearen Polyethylene mit niedriger Dichte mit herkömmlichen carboxylgruppenhaltigen Pfropfungsmaterialien für Polyethylene gefropft, wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Crotonsäure, Endo-cis-bicyclo(2,2,1)hepto-5-en-2,3-dicarbonsäure und Bicyclo(2,2,1)hepto-2-en-5,6-dicarbonsäure, den Derivaten dieser Säuren, wie ihren Säurehalogeniden, Amiden, Imiden, Anhydriden, Estern und Salzen. Beispiele für diese Derivate sind Malenylchlorid, Maleimid, Acrylamid, Methacrylamid, Glycidylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Bicyclo(2,2,1)hepto-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid, Monomethylmaleat, Dimethylmaleat, Glycidylmaleat, Dimethylfumarat, Diethylitaconat, Dimethylcitraconat, Dimethylbicyclo(2,2,1)hepto-2-en-5,6-dicarboxylat, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Glycidylacrylat, Natriumacrylat, Natriummethacrylat, Kaliummethacrylat, Dinatriummaleat, Dikalium maleat, Mononatriummaleat, Dinatriumfumarat, Dilithiumitaconat, Diammoniumcitraconat, Dinatrium-bicyclo(2,2,1)hepto-2-en-5,6-dicarboxylat, 4-Methylcyclohex-4-en-1,2-dicarbonsäureanhydrid, 1,2,3,4,5,8,9,10-Octahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Bicyclo(2,2,2)oct-7-en-2,3,5,6-tetracarbonsäure-2,3,5,6-dianhydrid, Bicyclo(2,2,1)hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Methylbicyclo(2,2,1)hept-5-en-2,3-dicarbonsäure sowie 7-Oxabicyclo(2,2,1)hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid. Auch Mischungen aus diesen Substanzen können verwendet werden.

Besonders herausragende Ergebnisse werden unter Einsatz von gefropften linearen Polyethylenen mit niedriger Dichte erzielt, die auch noch mit einem vinylaromatischen Monomer, insbesondere mit wenigstens einer aromatischen Gruppe, die 1 bis 6 Substituentengruppen aufweisen kann und insgesamt 14 Kohlenstoffatome enthält, wie z.B. Styrol, substituierte Styrole, wie R-Styrol, wobei R für eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht. Auch Mischungen dieser vinylaromatischen Monomere können verwendet werden.

Werden derartige vinylaromatische Monomere verwendet, dann beträgt das Molverhältnis des vinylaromatischen Monomers zu der carboxylgruppenhaltigen Verbindung vorzugsweise 5 : 1 bis 1 : 5, und insbesondere von 2 : 1 bis 1 : 2.

Insbesondere haben sich lineare Polyethylenen mit niedriger Dichte, die mit Maleinsäureanhydrid gepfropft sind, und insbesondere solche, die mit einer Mischung aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, vorzugsweise in einem Molverhältnis von 5 : 1 bis 1 : 5 und insbesondere von 2 : 1 bis 1 : 2 gepfropft sind, als besonders vorteilhafte Schlagfestigkeitsmodifizierungsmittel für Polymere erwiesen.

Besonders herausragende Ergebnisse werden unter Einsatz von gepfropften Polyethylenen mit sehr geringer Dichte (Dichte $\leq 910 \text{ kg/m}^3$) (VLDPE) und insbesondere mit einer Dichte $\leq 900 \text{ kg/m}^3$ (ULDPE) erzielt. Die Dichte liegt im allgemeinen nicht unter 870 kg/m^3 , insbesondere 880 kg/m^3 . Vorzugsweise sind die zur Aufpfropfung in Frage kommenden linearen Polyethylenen Kopolymere von Ethylen und einem oder mehr α -Olefinen mit 3 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 5 bis 12 C-Atomen. Auch Ethylenterpolymeren (wie z.B. Propylen oder Butylen und α -Olefine mit 5-12 C-Atomen) kommen in Frage. Ausserdem können auch noch mehrfach ungesättigte Verbindungen, wie Diene (z.B. 1,9-Dekadien) in grosseren oder kleineren Mengen anwesend sein.

Mit Vorteil kann man auch Mischungen aus diesen linearen Polyethylenen pfropfen oder Mischungen mit anderen Polyolefinen, wie beispielsweise Polypropylen, Ethylen/Propylen-Copolymeren, Ethylen/Propylen-Terpolymeren, anderen Polyethylenen, Polybutadien oder Mischungen davon etc. Wenigstens sollten jedoch 5 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% und in besonders vorteilhafter Weise 30 Gew.-% der Mischung aus einem linearen Polyethylen mit niedriger Dichte bestehen.

Die erfindungsgemäss in Frage kommenden linearen Polyethylenen mit niedriger Dichte (LLDPE), mit sehr geringer Dichte (VLDPE) und äusserst geringer Dichte (ULDPE) können nach bekannten Methoden hergestellt werden, wie z.B. nach mit Übergangsmetallverbindungen katalysierten Verfahren, insbesondere unter Einsatz von Ziegler-Natta-Katalysatoren (vgl. beispielsweise die GB-A-1 235 062). Vorzugsweise ist ausser der Titanverbindung auch eine Vanadiumverbindung anwesend, und auch noch eine Halogenverbindung, insbesondere eine organische Halogenverbindung. Vorzugsweise wird ein Katalysator verwendet, der eine Titan-, Vanadium-, Organoaluminium-, organische Halogen- und Organomagnesiumverbindung enthält. Übliche Zusatzstoffe, wie Stabilisatoren, Gleitmittel etc., können in den Polymeren zugegen sein.

Für die erfindungsgemässen Zwecke hat sich ein Pfropfungsgrad von 0,2 bis 20 Gew.-% (Anteil an carboxylgruppenhaltigen Verbindungen), bezogen auf das Polyethylen, als günstig erwiesen, wobei insbesondere Pfropfungsgrade von 0,5 bis 15 Gew.-% und in besonders bevorzugter Weise von 1 bis 10 Gew.-%, in Frage kommen. Die Grösse der Teilchen des gepfropften Polymers ist vorzugsweise klein, das heisst $< 0,5 \mu\text{m}$, insbesondere $< 0,1 \mu\text{m}$, und $> 0,001 \mu\text{m}$, insbesondere $> 0,005 \mu\text{m}$.

Eine Methode zur Aufpfropfung von Styrol/Maleinsäureanhydrid auf Polymere mit aktiven oder labilen Wasserstoffatomen, wie Polyethylen, wird in der DE-A-2 108 749 beschrieben. Diese Methode besteht darin, bei Verwendung von Polyethylen ein Gemisch aus Styrol und Maleinsäureanhydrid mit dem Polyethylen bei einer Temperatur oberhalb von etwa 120°C umzusetzen.

Zur Herstellung der erfindungsgemässen, mit Styrol und/oder Maleinsäureanhydrid gepfropften Polyethylenen kann dieses Verfahren angewendet werden, das von dem Einsatz von Lösungsmitteln und radikalischen Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion abräht. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die Verwendung eines Lösungsmittels, insbesondere eines polaren Lösungsmittels, wie eines Ketons, beispielsweise Aceton, und/oder der Einsatz von radikalischen Initiatoren, wie Peroxiden und Azoverbindungen, sowohl die Aufpfropfungsgeschwindigkeit als auch den Aufpfropfungsgrad und den Umsetzungsgrad erhöhen.

Eine hohe Scherwirkung, die einen innigen Kontakt des aufzupfropfenden Materials bewirkt, ist in diesem Zusammenhang ebenfalls wesentlich.

Die Erfindung betrifft demgemäss auch ein Verfahren zur Herstellung von gepfropften linearen Polyethylenen mit geringer Dichte durch Umsetzung der Polyethylenen mit dem Aufpfropfungsmaterial, insbesondere Styrol/Maleinsäureanhydrid, bei einer Temperatur oberhalb 110°C unter der Einwirkung von Scherkräften, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Aufpfropfungsmaterial in Anwesenheit eines Lösungsmittels und/oder eines radikalischen Katalysators verwendet wird sowie gegebenenfalls ein Antioxidationsmittel eingesetzt wird.

In zweckmässiger Weise werden erfindungsgemäss die in Frage kommenden Polyethylenen mit niedriger Dichte, entsprechend der bevorzugten Ausführungsform unter Einsatz von Styrol/Maleinsäureanhydrid, insbesondere in einem Molverhältnis von 5 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise von 2 : 1 bis 1 : 2, in der Weise gepfropft, dass die Pfropfungsreaktion bei einer Temperatur von 110 bis 200°C in einer Vorrichtung, die eine starke Scherwirkung ausübt, um die Reaktanten innig miteinander zu vermischen, durchgeführt wird, wobei ein Lösungsmittel, wie Aceton, in einem Gewichtsverhältnis zu dem Pfropfmateriel von 5 : 1 bis 1 :

20, insbesondere 2 : 1 bis 1 : 10, und ein radikalischer Katalysator, ausgewählt aus organischen Peroxiden, wie Dialkylperoxiden, Diarylperoxiden, Diacylperoxiden, organischen Persäuren, organischen Persäureestern, Alkylhydroperoxiden, Aralkylperoxiden, oder Azoverbindungen, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Polyethylen, verwendet werden. Vorzugsweise beträgt dabei die Verweilzeit in der Reaktionsvorrichtung 1 bis 15 Minuten. Vor dem Austreten aus der Reaktionsvorrichtung können in üblicher Weise das Lösungsmittel und etwa noch vorhandene Monomere entfernt werden, beispielsweise in einer Entgasungsvorrichtung, worauf das gepfropfte Polyethylen granuliert werden oder anderweitig verformt werden kann. In zweckmässiger Weise kann ihm ein Antioxidationsmittel zur Verhinderung einer Vernetzung zugesetzt werden, beispielsweise ein phenolisches oder thiophenolisches Antioxidationsmittel, wie Irganox 1076®, Irganox 1010® oder Di-tert.-butyl-p-cresol. Diese Antioxidationsmittel beeinflussen nicht die Pfropfung, verhindern jedoch gegebenenfalls eine unerwünschte Vernetzung.

Als Reaktionsvorrichtungen, in denen unter Einwirkung einer hohen Scherwirkung die eingesetzten Polyethylene mit Styrol und/oder Maleinsäureanhydrid gepfropft werden können, kommen beispielsweise Brabender-Knetter und Ein-oder Zwei-Schnecken-Extruder, hinter denen ein oder mehrere statische Mischgeräte angebracht sein können, um die Verweilzeit zu verlängern, in Frage. In zweckmässiger Weise wird dabei das Polyethylen in eine derartige Vorrichtung eingeführt und aufgeschmolzen, worauf an der Stelle, an der aufgeschmolzenes Polyethylen vorliegt, eine Lösung von Styrol/Maleinsäureanhydrid, die gegebenenfalls einen radikalischen Initiator und/oder ein Antioxidationsmittel enthält, zugeführt und innig mit der Schmelze unter Einwirkung hoher Scherkräfte zur Durchführung der Aufpfropfungsreaktion vermischt wird.

Die erfindungsgemässen gepfropften Polyethylen, die in zweckmässiger Weise Schmelzindices von 0,01 bis 50 g/10', gemessen nach der ASTM D-1238-E-Methode, besitzen, werden in Mengen von 10 bis 90, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, als Schlagfestigkeitsmodifizierungsmittel für beispielsweise Polycarbonate, Polyacetale, vinylaromatische Polymere, Polyamide und Polyester verwendet, wobei sie in an sich bekannter Weise mit den jeweiligen Polymeren in Extrudern vermischt werden können.

Polycarbonate sind bekannt und können durch Umsetzung von Dihydroxy- oder Polyhydroxyverbindungen mit Phosgen oder Diestern von Carbonsäuren hergestellt werden. Besonders geeignete Dihydroxyverbindungen sind Dihydroxydiarylalthane, beispielsweise solche, die Alkylgruppen oder Chlor- oder Bromatome in der o-Stellung bezüglich der Hydroxylgruppe aufweisen.

Die folgenden Verbindungen sind bevorzugte Dihydroxydiarylalthane: 4,4'-Dihydroxy-2,2-diphenylpropan (Bisphenol A), Tetramethylbisphenol A, Tetrachlorbisphenol A, Tetrabrombisphenol A sowie Bis(4-hydroxyphenol)-p-diisopropylbenzol. Neben den Polycarbonaten, die aus Dihydroxydiarylalkanen allein hergestellt werden können, können verzweigte Polycarbonate verwendet werden. Zur Herstellung von Polycarbonaten dieses Typs kann ein Teil der Dihydroxyverbindung durch eine Polyhydroxyverbindung ersetzt werden.

Die Polyacetale sind kristalline thermoplastische Harze. Beispiele für diese Polyacetale sind Formaldehydhomo- und -copolymere von Trioxan (d.h. dem Trimer von Formaldehyd) und einer kleinen Menge cyclischer Ether, wie Ethylenoxid und 1,3-Dioxan. Diese Polyacetale können allein oder in Mischung verwendet werden.

Die vinylaromatischen Polymere sind Homo- und Copolymere von vinylaromatischen Monomeren, wie Styrol, substituierten Styrolen, wie α -Methylstyrol, wobei gegebenenfalls als Comonomere Butadien (SBR), Acrylnitril (SAN), Maleinsäureanhydrid (SMA), Butadien/Acrylnitril (ABS) etc. eingesetzt werden können.

Die Polyamide werden durch Polykondensation von aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Diaminen, wie Hexamethyldiamin, Decamethyldiamin, Dodecamethyldiamin, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 1,3- oder 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, Bis(p-amino-cyclohexyl)methan sowie m- oder p-Xyloldiamin mit aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure, sowie durch Kondensation von Lactamen, wie ϵ -Caprolactam und ω -Lauro lactam erhalten, wobei auch Copolyamide der vorstehend erwähnten Substanzen in Frage kommen. Diese Polyamide können allein oder in Mischung eingesetzt werden.

Typische Beispiele für die vorstehend erwähnten Polyamide sind Nylon 6, Nylon 4,6, Nylon 6,6, Nylon 6,10, Nylon 9, Nylon 11, Nylon 12, Nylon 6/66, Nylon 66/610 sowie Nylon 6/11.

Die Polyester sind kristalline thermoplastische Harze, die aus Dihydroxyverbindungseinheiten, welche auf wenigstens eine Verbindung zurückgehen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Glycolen, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,4-Butandiol, Neopentylglycol und Hexamethylenglycol, alicyclischen Glycolen, wie Cyclohexandimethanol, und aromatischen Dihydroxyverbindungen, wie Bisphenol, mit wenigstens einer Dicarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aromatischen Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure und 2,6-Naphthalindicarbonsäure, aliphatischen Dicarbonsäuren, wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Undecadicarbonsäure, sowie

alicyclischen Dicarbonsäuren, wie Tetrahydroterphthalsäure, gebildet werden. Diese Polyester können mit einer kleinen Menge an Tri- oder Polyhydroxyverbindungen und Polycarbonsäuren, wie Triolen und Tricarbonsäuren, modifiziert werden, sofern die modifizierten Harze thermoplastisch sind. Diese Polyester können allein oder in Mischung verwendet werden.

5 Typische Beispiele für die vorstehend erwähnten Polyester sind Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat sowie Polyethylenisophthalat-terephthalat-Copolymere.

Der Hauptverwendungszweck der erfindungsgemässen gepfropften linearen Polyethylene mit niedrigerer Dichte besteht in ihrem Einsatz als Schlagfestigkeitsverbesserungsmittel für Polymere. Daneben können sie jedoch auch nach üblichen Methoden zu Formgegenständen verarbeitet werden, wie Filmen, Folien, 10 Rohren, Fasern oder dergleichen, beispielsweise durch Schmelzextrusion, wobei in zweckmässiger Weise derselbe Extruder verwendet wird, in welchem die Pfropfung stattgefunden hat. Die erzeugten Filme oder Folien können einschichtig oder mehrschichtig sein.

Eine weitere Verwendung der erfindungsgemässen gepfropften Polyethylene mit niedriger Dichte besteht in ihrem Einsatz als Klebemittel oder Klebeschichten oder als Haftsichten zwischen Schichten aus 15 anderen Materialien, wie anderen Polymeren (wie Polyolefinen), Metallen, Papier etc., d.h. sie können zur Herstellung von Mehrschichtenverbundstoffen verwendet werden, beispielsweise zum Verbinden von Polymer mit Polymer, Polymer mit Metall, sowie Glass, gewebten oder nicht gewebten Stoffen oder Matten, Papier oder dergleichen.

Eine weitere Verwendung besteht in dem Einsatz als Heissriegelschichten auf Substraten, wie anderen 20 Polymeren, insbesondere Polyolefinen, wie Polyethylenen oder Polypropylenen oder dergleichen. Liegen Carboxylgruppen in den gepfropften linearen Polyethylenen mit niedriger Dichte vor, dann ist es in den meisten Fällen unnötig, Polymerfilmoberflächen, auf welche die erfindungsgemässen Polyethylene aufgebracht werden sollen, zur Verbesserung der Haftfähigkeit durch elektrische Entladungen oder durch Flammbehandlung zu präparieren oder einen Haftüberzug zur Förderung der Haftfähigkeit aufzubringen.

25 Die erfindungsgemässen Polyethylene können auch zu geschäumten Produkten unter Einsatz üblicher Schäumungsmittel verarbeitet werden.

Ausserdem lassen sich die erfindungsgemässen gepfropften linearen Polyethylene beispielsweise durch Schmelzspinnen oder Folienspaltung zu Fasern verarbeiten, welche zu gewebten oder nicht gewebten 30 Strukturen verarbeitet werden können. Sowohl gewebte als auch nichtgewebte Strukturen können mit üblichen Papier- oder Textilüberzugs- und -druckmassen bedruckt werden.

Besonders gut eignen sich die erfindungsgemässen gepfropften Polyethylene mit niedriger Dichte auch als Mittel zum Verträglichmachen an sich unverträglicher oder schlecht verträglicher Materialien. Zum Beispiel ist es möglich, Polyolefine, wie Polyethylene, Polypropylene etc., mit Glas in verträglicher Weise zu vermischen, wenn wenigstens 5 Gew.-% und insbesondere wenigstens 10 Gew.-% der erfindungsge- 35 massen Polyethylene in den Polyolefinen vorliegen. Es ist ferner auch möglich, polare und apolare Polymere unter Zusatz der erfindungsgemässen Polyethylene zu vermischen.

Die erfindungsgemässen gepfropften Polyethylene mit geringer Dichte können auch als Komponenten von Mischungen oder Blends in Mengen von 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Mischung, und in vorteilhafter Weise in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 15 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die 40 Mischung, verwendet werden. Die anderen Komponenten derartiger Mischungen können Kunststoffe sein, wie Polyolefine (Ethylen- und Propylen-homo- und -copolymere), vinylaromatische Homo- und Copolymere, gegebenenfalls mit beispielsweise carboxylgruppenhaltigen Monomeren, etc., sowie auch andere gepfropfte Polymere. Die anderen Komponenten können auch aus anderen Materialien als Polymeren bestehen, beispielsweise aus Glas, Talk, Russ, Metall, Holz, Papier etc.

45 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

50 Zur Durchführung dieses Beispiels wird ein verzweigtes LDPE ($d = 918$; Schmelzindex (MI) = 8) verwendet.

Dieses Polyethylen wird mit einer 2 : 2 : 1-Mischung aus Styrol, Maleinsäureanhydrid und Aceton in einem Schwabenthan-Einschneckenextruder, dem drei statische Kennics-Mischer nachgeschaltet sind, gepfropft.

55 Das Polyethylen wird in den Extruder, der auf einer Temperatur von $150\pm C$ gehalten wird und dessen Schnecke sich mit 150 UpM dreht, eingeführt. Dem Extruder wird an der Stelle, an welcher das Polyethylen geschmolzen ist, eine 2 : 2 : 1-Mischung aus Styrol (S)-Maleinsäureanhydrid (MA)-Aceton (Ac) zugeführt. Beim Durchwandern des Polyethylens und der S/MA/Ac-Mischung durch den Extruder sowie den auf einer

Temperatur von 150°C gehaltenen statischen Mischer erfolgt die Aufpfropfung von Styrol/Maleinsäureanhydrid auf das Polyethylen. Die Verweilzeit betrug ungefähr 11 Minuten.

Die durchgesetzten Mengen an Polyethylen (PE), die eingesetzten Mengen an S/MA/Ac, die eingesetzten Mengen an Peroxid-Katalysator sowie Stabilisierungsmittel, die dem in Granulatform dem Extruder zugeführten Polyethylen (PE) zuvor zugemischt worden sind, die Gewichtsprozentmengen an MA, die, bezogen auf das PE, eingesetzt werden, (es werden demgemäss auch die entsprechenden Styrolmengen eingesetzt, die Menge an gebundenem Styrol sind ebenfalls nicht aufgeführt), die Umsätze und die Schmelzindices der erhaltenen gepfropften Produkte gehen aus der folgenden Tabelle 1 hervor.

TABELLE 1

Versuch Nr.	Durchsatz g/min	S/MA/Ac (2:2:1) ccm/min	MA Gew.-%	Peroxid Gew.-%	Stabilisierungsmittel, Irganox 1076 Gew.-%	gebundenes MA Gew.-%	Umsatz %	MI g/10'	Peroxid-typ
1	29	8	5	0,05	-	3,0	60	3,0	TRIG.C
2	62	6	4	-	0,1	0,7	18	6,1	-
3	62	6	4	0,05	0,1	2,7	67,5	3,6	TRIG.C
4	56	6	4,3	0,1	0,1	2,5	58	2,8	TRIG.C
5	48	6	5	0,15	0,1	2,6	52	2,1	TRIG.C
6	52	6	4,6	0,05	0,1	2,0	40	-	LUPr30
7	58	6	4,1	-	0,1	0,1	-	7,7	-
8	56	6	4,2	0,05	0,1	3,0	71	3,5	TRIG.C
9	52	6	4,6	0,1	0,1	2,4	52	2,8	TRIG.C
10	54	6	4,4	0,15	0,1	2,3	52	2,3	TRIG.C

TRIG.C = Trigonox CR;

LUPr30 = Luperox 30R.

Beispiel 2

Es wird in der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, gearbeitet, wobei zur Durchführung der Versuche 1 und 2 ein VLDPE (d = 902, M.I. = 2,2) und der Versuche 3 bis 20 ein ULDPE (d = 900, M.I. = 2,2) verwendet wird. Als Peroxid wird Trigonox C® eingesetzt.

Die Einzelheiten dieses Versuchs sowie die erhaltenen Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle 2 hervor.

T A B E L L E 2

Versuch Nr.	Durchsatz	S/MA/Ac (2:2:1)	MA	Peroxid	Stabilisa- tor, Irga- nox 1076	gebun- denes MA	Umsatz	MI
	g/min	ccm/min	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	%	g/ 10 min
1	37	4,4	4,8	0,15	-	1,6	33	0,06
2	38	4,4	4,6	0,15	-	1,7	22	0,04
3	40	4,8	4,8	0,15	-	1,7	35	0,04
4	32	3,3	4	0,05	0,05	1,2	30	0,6
5	40	4	4	0,05	0,1	1,6	36	0,7
6	41	4,5	4,3	0,05	0,1	1,4	33	0,6
7	43	4,5	4,2	0,05	0,15	1,4	34	0,6
8	45	4,5	4	0,05	0,2	1,0	25	0,5
9	40	4	4	0,1	0,2	1,3	33	0,2
10	36	3,5	4	0,05	0,05	1,0	25	0,5
11	33	3,5	4,2	0,1	0,05	1,6	38	0,2
12	31	3	4	0,15	0,05	1,5	38	0,1
13	39	4	4	0,05	0,1	0,8	20	0,1
14	38	4	4,1	0,1	0,1	1,3	32,5	0,4
15	40	4	4	0,15	0,1	1,7	42	0,2
16	45	4,5	4	0,05	0,15	1,3	29	0,9
17	45	4,5	4	0,1	0,15	1,4	35	0,3
18	41	4	4	0,15	0,15	1,8	38	0,1
19	45	4,5	4	0,05	0,2	1,6	40	0,9
20	43	4,5	4	0,1	0,2	1,4	35	0,4

35

Beispiel 3

Als Polyethylen wird ein LDPE ($d = 918$; $MI = 8$) eingesetzt. Die Pfropfungsreaktion erfolgt in einem
 40 Zweischneckenextruder (WPZSK 42 D) bei den in der folgenden Tabelle 3 angegebenen Temperaturen. Zur
 Durchführung der Versuche 1 bis 7 wird das MA dem PE vor der Einführung in den Extruder zugemischt,
 während das Styrol in einer Menge von 5 %, bezogen auf das PE, in den Extruder eingespritzt wird.

Zur Durchführung der Versuche 8 bis 14 wird eine Mischung aus Styrol, Maleinsäureanhydrid und
 Aceton (2 : 2 : 1, Gewichtsverhältnis) in den Extruder eingeführt. Trigonox C® wird als Peroxidkatalysator
 eingesetzt.

45 In der folgenden Tabelle 3 sind die Versuchsbedingungen sowie die Schmelzindices der erhaltenen
 gepfropften PE zusammengefasst.

50

55

TABELLE 3

5

Versuch Nr.	Durchsatz g/min	UpM	Temp. °C	S/MA/Ac ccm/min	MA Gew.-%	Peroxid Gew.-%	Stabilisa- tor, Irga- nox 1076 Gew.-%	gebun- denes MA Gew.-%	Umsatz %	MI g/10 ¹
1	50	250	150	-	5	0,1	0,05	2,0	40	5,1
2	50	150	150	-	5	0,1	0,05	2,1	42	4,0
3	50	250	170	-	5	0,1	0,05	5,0	100	4,4
4	50	150	170	-	5	0,1	0,05	2,5	50	3,2
5	50	100	170	-	5	0,1	0,05	2,5	50	4,4
6	50	250	170	-	5	0,1	0,1	3,3	66	1,5
7	50	150	170	-	5	0,1	0,1	2,7	54	2,6
8	48	250	150	5	4	0,05	0,05	3,7	92	3,6
9	48	250	150	6,5	5,4	0,05	0,05	5,5	100	3,0
10	48	250	150	7	6	0,075	0,05	5,6	93	2,6
11	48	250	150	6	5	0,075	0,05	4,8	96	2,7
12	48	250	170	6	5	0,075	0,05	4,9	100	2,7
13	48	250	150	6	5	0,025	-	4,7	100	3,9
14	48	250	150	7	6	0,025	-	6,1	100	3,6

Beispiel 4

Zur Durchführung der Versuche 1-6 dieses Beispiels werden LDPE (d = 918; MI = 8) und zur Durchführung der Versuche 7-9 ULDPE (d = 900; MI = 2,2) verwendet und es wird der in Beispiel 3 beschriebene Zweischnellenextruder eingesetzt und Trigonox C als Peroxidkatalysator eingesetzt.

Einzelheiten der durchgeführten Versuche 1-9 sowie die Schmelzindices der erhaltenen gepfropften Polyethylene gehen aus der folgenden Tabelle 4 hervor.

35

TABELLE 4

Versuch Nr.	Durchsatz g/min	UpM	Temp. °C	S/MA/Ac (2:2:1) ccm/min	MA Gew.-%	Peroxid Gew.-%	Stabilisa- tor, Irga- nox 1076 Gew.-%	gebun- denes MA Gew.-%	Umsatz %	MI g/10 ¹
1	50	250	150	7	6,3	0,075	0,05	6,2	98	2,8
2	104	250	150	14	6,4	0,075	0,05	6,3	99	2,8
3	50	250	170	7	7,6	0,075	0,05	7,4	97	2,3
4	102	250	170	14	5,9	0,075	0,05	5,8	98	2,7
5	50	250	170	7	7,5	0,025	-	7,1	95	3,0
6	52	250	150	7	6,8	0,025	-	6,7	96	3,3
7	52	250	190	7	5,4	0,05	0,05	5,4	100	0,4
8	52	250	190	7	5,4	0,05	0,1	4,8	89	0,5
9	52	100	190	7	5,4	0,05	0,05	5,1	94	0,4

55

Beispiel 5

Zur Durchführung dieses Beispiels wird ein ULDPE ($d = 900$; $MI = 2,2$) eingesetzt. Es wird der in Beispiel 3 verwendete Zweischnellenextruder eingesetzt und auch die dort beschriebene Arbeitsweise eingehalten. Die Temperatur des Extruders beträgt 190°C und als Peroxidkatalysator wird Trigonox C verwendet.

Die Ergebnisse gehen aus der Tabelle 5 hervor.

TABELLE 5

Versuch Nr.	Durchsatz g/min	UpM ccm/min	S/MA/Ac (2:2:1) Gew.-%	MA Gew.-%	Peroxid Gew.-%	Stabilisa- tor, Irga- nox 1076 Gew.-%	gebun- denes MA Gew.-%	Umsatz %	MI g/10'
1	50	250	7	5,6	-	-	5,6	100	1,6
2	50	100	7	5,6	-	-	4,2	75	1,9
3	50	250	7	5,6	0,025	-	5,1	91	0,7
4	50	100	7	5,6	0,025	-	5,3	95	0,7
5	96	250	14	5,6	0,025	-	5,6	100	0,4
6	50	250	7	5,6	0,025	0,013	4,6	82	0,6
7	100	250	14	5,6	0,025	0,013	5,7	100	0,4
8	100	250	14	5,6	-	-	4,5	80	1,7

Die folgenden Beispiele 6 bis 13 erläutern die Anwendung der erfindungsgemässen gepfropften linearen Polyethylene zur Schlagfestigkeitsmodifizierung von Polyamiden.

Es werden folgende Eigenschaften der schlagfestigkeitsmodifizierten Polyamide ermittelt:

- Izod-Schlagfestigkeit (gemessen nach ISO 180)
- E-Modul (gemessen nach ASTM-D-790)
- Formbeständigkeit (gemessen nach ISO R 527-1)
- Maximale Biegefestigkeit (gemessen nach ISO R 527-1)
- Bruchfestigkeit (gemessen nach ASTM-D-790)
- Dehnung (gemessen nach ASTM-D-790)

Es werden möglichst hohe Werte dieser Eigenschaften angestrebt.

Beispiel 6

Dieses Beispiel zeigt zum Vergleich das Vermischen von gemäss Beispiel 1 mit S/MA gepfropftem LDPE ($d = 918$; $MI = 8$) und zum Beispiel von gemäss Beispiel 2 mit S/MA gepfropftem VLDPE ($d = 902$; $MI = 2,2$) mit Polyamid 6, Polyamid 6.6 und Polyamid 4.6. Das Mischungsverhältnis Polyamid/gepfropftes PE beträgt 80/20. Das Vermischen erfolgt in einem Zweischnellenextruder bei einer Temperatur von 240°C beim Einsatz von Polyamid 6, 275°C beim Einsatz von Polyamid 6.6 bzw. 310°C beim Einsatz von Polyamid 4.6.

Der folgenden Tabelle 6 sind die Eigenschaften der modifizierten Polyamide zu entnehmen.

TABELLE 6

Versuch Nr.	PE			IZOD (KJ/m ²)			Formbeständig- keit °C	Polyamid
	gepfropftes PE	gebundenes MA Gew.-%	MI g/10'	23°C	-30°C	-40°C		
1	LDPE	3,0	3,5	118	13,1	12,8	57,8	PA 6
2	LDPE	1,8	3,7	105	10,7	9,5	59,6	PA 6
3	VLDPE	1,6	0,05	108	17,2	15	59,3	PA 6
4	VLDPE	1,7	0,04	117	18,8	18,1	61,3	PA 6
5	LDPE	3,0	3,5	11,2	8,1	6,6	71,8	PA 6.6
6	LDPE	1,8	3,7	9,9	6,2	5,5	74,3	PA 6.6
7	VLDPE	1,6	0,05	82,5	12,8	12,1	69,6	PA 6.6
8	VLDPE	1,7	0,04	89	13,8	11,1	71,9	PA 6.6
9	LDPE	3,0	3,5	76,1	11,3	12,1	84,9	PA 4.6
10	LDPE	1,8	3,7	29	12,7	11,7	83,2	PA 4.6
11	VLDPE	1,6	0,05	124	36,9	28,6	85,4	PA 4.6
12	VLDPE	1,7	0,04	123	41,9	25,4	84,5	PA 4.6

Beispiel 7

- 25 Zur Durchführung dieses Beispiels werden die in Beispiel 6 beschriebenen Bedingungen eingehalten, wobei in diesem Falle die Mischungsverhältnisse von Polyamid 6 und gepfropftem PE variiert werden. Nähere Einzelheiten sind der Tabelle 7 zu entnehmen.

TABELLE 7

Versuch Nr.	PE			PA 6/ PE	IZOD (KJ/m ²)			E-MOD N/mm ²
	gepfropftes PE	gebundenes MA Gew.-%	MI g/10'		23°C	-30°C	-40°C	
1	LDPE	3,0	3,5	85/15	85,8	12,3	10,3	2500
2	LDPE	3,0	3,5	80/20	99,2	12,9	11,8	2360
3	LDPE	3,0	3,5	75/25	90,1	9,3	9,5	2190
4	LDPE	3,0	3,5	70/30	6,5	3,9	3,7	1650
5	LDPE	1,8	3,7	85/15	84,9	11,4	10,1	2500
6	LDPE	1,8	3,7	80/20	96,2	10,7	10,2	2380
7	LDPE	1,8	3,7	75/25	58,3	9,7	8,0	2190
8	LDPE	1,8	3,7	70/30	7,2	5,2	5,1	1770
9	VLDPE	1,6	0,05	85/15	69,9	14,2	12,6	2200
10	VLDPE	1,6	0,05	80/20	105	18,3	17,7	2050
11	VLDPE	1,6	0,05	75/25	125	26,8	20,9	1910
12	VLDPE	1,6	0,05	70/30	112	83,7	30,6	1740
13	VLDPE	1,7	0,04	85/15	80,3	17,2	14,2	2210
14	VLDPE	1,7	0,04	80/20	109	20,5	17,5	2015
15	VLDPE	1,7	0,04	75/25	123	56,6	26,0	1865
16	VLDPE	1,7	0,04	70/30	121	91,9	30,5	1700

Beispiel 8

Dieses Beispiel zeigt das Vermischen von gemäss Beispiel 2 mit S/MA gefropftem VLDPE (d = 902; MI = 2.2) und ULDPE (d = 900; MI = 2.2) mit Nylon 6 (PA 6).

Die Versuchsbedingungen sowie die Eigenschaften der erhaltenen Produkte gehen aus der Tabelle 8 hervor.

TABELLE 8

Versuch Nr.	PE		PA/PE	IZOD (KJ/m ²)			E-MOD	maximale Biegefestigkeit
	gefropftes PE	gebundenes MA Gew.-%		23°C	-30°C	-40°C		
		g/10'					N/mm ²	N/mm ²
1	-	-	100/0	5,4	4,2	4,1	2075	86,9
2	VLDPE	1,8	80/20	98,7	18,8	15,7	1900	77,6
3	VLDPE	1,8	60/40	> 100	19,3	16,9	1260	52,4
4	VLDPE	1,8	50/50	90	15,4	8,8	990	41,2
5	VLDPE	1,8	40/60	85	8,4	4,8	720	29,9
6	ULDPE	1,2	80/20	116	18,0	15,0	2020	81,8
7	ULDPE	1,2	70/30	122	20,1	15,8	1750	71,3
8	ULDPE	1,2	60/40	114	14,7	12,2	1330	54,2
9	ULDPE	1,2	50/50	110	17,0	14,3	980	40,8
10	ULDPE	1,2	40/60	95	22,7	16,0	780	32,1
11	ULDPE	1,5	80/20	122	17,4	13,8	2130	85,3
12	ULDPE	1,5	70/30	124	18,5	15,2	1785	73,0
13	ULDPE	1,5	60/40	107	13,5	11,1	1340	54,3
14	ULDPE	1,5	50/50	95	15,0	12,5	1000	40,4
15	ULDPE	1,5	40/60	80	20,9	15,5	750	31,3
16	ULDPE	0	80/20	20,6	7,5	7,2	2200	91,7

Beispiel 9

Dieses Beispiel zeigt das Vermischen von ULDPE (d = 900; MI = 2.2), gefropft mit S/MA gemäss Beispiel 2, mit Nylon 6.6.

Die Ergebnisse gehen aus der Tabelle 9 hervor.

TABELLE 9

5

10

15

20

25

Versuch Nr.	PE		MI	PA/PE	IZOD (KJ/m ²)			E-MOD N/mm ²	maximale Biegefestigkeit N/mm ²
	gepfropftes PE	gebundenes MA Gew.-%			23°C	-30°C	-40°C		
			g/10'						
1	-	-	-	100/0	4,6	4,2	3,9	2150	89,2
2	ULDPE	1,2	0,55	80/20	84,0	12,8	11,6	2140	89,5
3	ULDPE	1,2	0,55	70/30	103	17,1	12,8	1830	75,7
4	ULDPE	1,2	0,55	60/40	102	16,0	12,7	1410	59,8
5	ULDPE	1,2	0,55	50/50	85,3	16,5	13,8	990	41,9
6	ULDPE	1,2	0,55	40/60	68,4	16,2	12,3	600	25,6
7	ULDPE	1,5	0,50	80/20	79,3	14,9	12,2	2140	88,5
8	ULDPE	1,5	0,50	70/30	80,6	15,2	12,4	1855	76,5
9	ULDPE	1,5	0,50	60/40	72,1	13,4	11,3	1410	59,9
10	ULDPE	1,5	0,50	50/50	62,1	11,7	9,2	1010	41,6
11	ULDPE	1,5	0,40	40/60	64,2	14,7	11,1	630	27,4

Beispiel 10

Dieses Beispiel zeigt das Vermischen von ULDPE (d = 900; MI = 2,2) gepfropft mit S/MA gemäss Beispiel 4, mit Nylon 6.

Die Versuchsbedingungen sowie die Eigenschaften der erhaltenen Produkte gehen aus der folgenden Tabelle 10 hervor.

35

40

45

50

55

T A B E L L E 1 0

5

Versuch Nr.	IZOD (KJ/m ²)					
	gebundenes MA Gew.-%	MI g/10 ⁴	PA/PE	23°C	-30°C	-40°C
1	4,5	1,0	80/20	>> 100	17,0	14,5
2	4,5	1,0	70/30	>> 100	16,9	13,8
3	4,5	1,0	60/40	109,7	14,9	11,5
4	4,5	1,0	50/50	87,1	12,8	10,5
5	4,5	1,0	40/60	74,8	14,2	8,9
6	4,9	0,9	80/20	>> 100	16,2	12,9
7	4,9	0,9	70/30	>> 100	17,2	12,6
8	4,9	0,9	60/40	>> 112,9	13,9	10,3
9	4,9	0,9	50/50	93,3	12,7	10,9
10	4,9	0,9	40/60	77,5	13,3	11,6
11	5,8	0,8	80/20	>> 100	20,6	14,8
12	5,8	0,8	70/30	>> 100	18,6	13,5
13	5,8	0,8	60/40	98,6	17,7	12,1
14	5,8	0,8	50/50	98,1	14,0	11,3
15	5,8	0,8	40/60	84,6	18,5	14,7

40 Beispiel 11

Dieses Beispiel zeigt zum Vergleich das Vermischen von LDPE (d = 918; MI = 8) und zum Beispiel von ULDPE (d = 902; MI = 2,2) und Mischungen mit dem LDPE, jeweils gepropft mit S/MA gemäss den Beispielen 3 und 4, mit Nylon 6.

45 Die Versuchsbedingungen sowie die Eigenschaften der modifizierten Nylons gehen aus der folgenden Tabelle 11 hervor.

50

55

T A B E L L E 1 1

Versuch Nr.	gefropftes PE	gebundenes MA Gew.-%	MI g/10'	PA/PE	IZOD (KJ/m ²)					Form- bestän- digkeit µC	E-MOD N/mm ²	max. Biege- festig- keit	Bruch- festig- keit N/mm ²	Deh- nung %
					23°C	0°C	-10°C	-30°C	-40°C					
1	LDPE	5,15	3,56	80/20	> 100	18,8	16,6	11,4	12,1	65,2	2280	91,7	50,5	46
2	LDPE	5,15	3,56	70/30	59,9	8,8	-	-	-	68,1	1890	76,7	27,8	9
3	LDPE	5,15	3,56	60/40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	LDPE	5,15	3,56	50/50	-	-	-	-	-	-	-	-	20,5	6
5	LDPE	5,15	3,56	40/60	-	-	-	-	-	-	-	-	15,4	9
6	ULDPE	4,4	0,45	80/20	> 100	> 100	89,6	-	25,3	61,1	2150	86,2	57,5	86
7	ULDPE	4,4	0,45	70/30	> 100	> 100	> 100	-	27,9	61,8	1880	74,5	65,4	151
8	ULDPE	4,4	0,45	60/40	> 100	> 100	98,3	23,3	21,6	59,8	1440	57,7	54,2	217
9	ULDPE	4,4	0,45	50/50	93,9	85,8	93,5	21,8	18	62,0	1060	42,7	45,7	188
10	ULDPE	4,4	0,45	40/60	73,6	75,2	82,8	85,3	29,6	59,4	730	30	35,2	182
11	LDPE/ ULDPE	5,5/ 4,4	3,56/ 4,4	80/ 13,3/ 6,7	> 100	94,3	72,9	22,9	15,9	65,8	2240	89,9	55,4	43
12	LDPE/ ULDPE	5,5/ 4,4	3,56/ 4,4	80/ 10/10	> 100	94,4	79,2	21,9	14,9	60,7	2250	90,1	57,3	72
13	LDPE/ ULDPE	5,5/ 4,4	3,56/ 4,4	80/ 6,7/ 13,3	> 100	99,7	87,6	26,7	16,1	62,3	2210	87,1	55,6	60

Beispiel 12

5

Dieses Beispiel zeigt zum Vergleich das Vermischen von LDPE ($d = 918$; $MI = 8$) und zum Beispiel von ULDPE ($d = 900$; $MI = 2,2$) und Mischungen mit dem LDPE, jeweils gepfropft mit S/MA gemäss den Beispielen 3 und 4 mit Nylon 6.6.

Die Versuchsbedingungen sowie die Eigenschaften der modifizierten Nylons gehen aus der folgenden
10 Tabelle 12 hervor.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

T A B E L L E 1 2

Versuch Nr.	gepfropftes PE	gebundenes MA Gew.-%	MI g/10'	PA/PE	23°C	0°C	10°C	-10°C	-30°C	-40°C	Form- bestän- digkeit µC	E-MOD N/mm ²	max. Biege- festig- keit N/mm ²	Bruch- festig- keit ² N/mm ²	Deh- nung %
1	LDPE	5,15	3,56	80/20	10,9	9	-	-	-	-	83,8	2250	93,8	54,5	14
2	LDPE	5,15	3,56	70/30	12,7	10,4	7,7	-	7,5	-	76,0	1950	81	49,3	26
3	LDPE	5,15	3,56	60/40	4,2	-	-	-	-	-	70,2	1510	62,4	41,8	11
4	LDPE	5,15	3,56	50/50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21,6	7
5	LDPE	5,15	3,56	40/60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,1	8
6	ULDPE	4,4	3,56	80/20	67,2	43,8	17,1	14,1	10,7	10,7	78,0	2140	89,7	49,5	20
7	ULDPE	4,4	3,56	70/30	93,2	84,3	73,2	22,4	14,5	14,5	78,1	1730	70,5	44,7	34
8	ULDPE	4,4	3,56	60/40	96,2	82,1	26,9	20,5	15,7	15,7	61,4	1390	56,8	39,5	64
9	ULDPE	4,4	3,56	50/50	91,0	80,3	28,2	16,9	15,7	15,7	68,2	1010	42	31,2	88
10	ULDPE	4,4	3,56	40/60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	66
11	LDPE/ ULDPE	5,15 /4,4	3,56	13,3/6,7	48,6	12,9	10,9	9,2	8,7	8,7	79,5	2190	91,6	51,3	17
12	LDPE/ ULDPE	5,15 /4,4	3,56	80/ 10/10	54,6	13,6	13,2	9,6	7,6	7,6	81,3	2200	91,3	49,4	18
13	LDPE/ ULDPE	5,15 /4,4	3,56	80/ 6,7/13,3	63,2	14,7	14,1	10,1	10,7	10,7	81,4	2160	89,7	51,2	17

Beispiel 13

5

Dieses Beispiel zeigt zum Vergleich das Vermischen von LDPE ($d = 918$; $MI = 8$) und zum Beispiel von ULDPE ($d = 902$; $MI = 2,2$) und Mischungen mit dem LDPE, jeweils gepropft mit S/MA gemäss den Beispielen 3 und 4 mit Nylon 4.6.

Die Versuchsbedingungen sowie die Eigenschaften des modifizierten Nylons gehen aus der folgenden
10 Tabelle 13 hervor.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

TABELLE 13

Versuch Nr.	gepfropftes PE	gebundenes MA Gew.-%	MI g/10 ⁰	PA/PE	IZOD (KJ/m ²)	Form- bestän- digkeit µC	E-MOD N/mm ²	max. Biege- festig- keit N/mm ²	Bruch- festig- keit N/mm ²	Deh- nung %
					23µC	0µC	-10µC	-30µC	-40µC	
1	LDPE	5,15	3,56	80/20	19,8	15,3	13	9,6	9,1	33
2	LDPE	5,15	3,56	75/25	19,0	14,2	10,8	9,4	8,3	35
3	LDPE	5,15	3,56	70/30	13,7	11,7	9,6	7,8	-	20
4	ULDPE	4,4	0,45	80/20	> 100	94	90,1	34,7	25,6	42
5	ULDPE	4,4	0,45	75/25	93,5	85,9	84,4	36,1	29,2	44
6	ULDPE	4,4	0,45	70/30	93,4	88,7	81,5	35,7	29,4	41
7	LDPE/ ULDPE	5,15/ 4,4	3,56/ 0,45	80/ 13,3/6,7	24,3	19,7	15,9	12,6	12,7	30
8	LDPE/ ULDPE	5,15/ 4,4	3,56/ 0,45	80/ 10/10	73,8	31,7	28,8	17,5	17,7	36
9	LDPE/ ULDPE	5,15/ 4,4	3,56/ 0,45	80/ 6,7/13,3	75,1	34,3	29	25	16,3	36

Beispiel 14, Fig. 1 und Fig. 2

5

Dieses Beispiel zeigt Aufnahmen der Mischungen gemäss Beispiel 7, Versuch Nr. 2 (zum Vergleich), Fig. 1, 8500 \times vergrössert, und Beispiel 7, Versuch Nr. 10, (zum Beispiel), Fig. 2, 6800 \times vergrössert. Zum Zweck dieser Aufnahmen ist die S/MA-LDPE-PA-Mischung bzw. S/MA-VLDPE-PA-Mischung mit Sauerstoffplasma geätzt worden. Diese Aufnahmen zeigen deutlich dass die gefropften LDPE-Teilchen grösser (bis 0,6 μm) als die gefropften VLDPE-Teilchen (bis 0,07 μm) sind.

10

Beispiel 15

15

Dieses Beispiel zeigt zum Vergleich das Vermischen von handelsüblichen Schlagzähigkeitsmodifizierungsmitteln und zum Beispiel von gemäss Beispiel 4 mit S/MA gefropftem VLDPE ($d = 902$; $MI = 2,2$) mit Polyethylenterephthalat (Arnite A 104-900). Tabelle 14.

20

T A B E L L E 1 4

25	Versuch Nr.	Schl. f. mod.- mittel	PET/mod. (Gew.)	Izod 23°C KJ/m ²
	1	-	100/0	4
30	2	Polybond 1016R	80/20	5,5
	3	Polybond 1016R	70/30	5,2
	4	Hytrel 4056R	80/20	6,8
35	5	Hytrel 4056R	70/30	8,3
	6	Paraloid 334R	80/20	9,2
	7	Paraloid 334R	70/30	8,9
	8	SMA-VLDPE	80/20	10,7
40	9	SMA-VLDPE	70/30	11,9

Ansprüche

45

1. Gefropftes lineares Polyethylen mit einer Dichte unter 940 kg/dm³.
2. Polyethylen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mit carboxylgruppenhaltigen Materialien gefropft ist.
3. Polyethylen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es mit Maleinsäureanhydrid gefropft ist.
4. Polyethylen nach den Ansprüchen 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es auch mit einem oder mehreren vinylaromatischen Monomeren gefropft ist.
5. Polyethylen nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es mit Styrol und Maleinsäureanhydrid, insbesondere in einem Molverhältnis von 5 : 1 bis 1 : 5, gefropft ist.
6. Polyethylen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es mit dem Pfropfmateri-
al in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-%, Anteil an Carboxylgruppenhaltigen Verbindungen bezogen auf das Polyethylen, gefropft ist.
7. Polyethylen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichte ≤ 910 kg/m³ ist.

8. Polyethylen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichte $\leq 900 \text{ kg/m}^3$ ist.

9. Polyethylen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es in Mischung mit einem oder mehreren anderen Kunststoffen oder mineralischen Füllstoffen in einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, vorliegt.

5 10. Verfahren zur Herstellung von gepfropften Polyethylenen mit einer Dichte unter 940 kg/dm^3 durch Umsetzung der Polyethylene mit dem Aufpfropfungsmaterial, insbesondere Styrol/Maleinsäureanhydrid, bei einer Temperatur oberhalb 110°C unter der Einwirkung von Scherkräften, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufpfropfungsmaterial in Anwesenheit eines Lösungsmittels und/oder eines radikalischen Initiators verwendet sowie gegebenenfalls ein Antioxidationsmittel eingesetzt wird.

10 11. Verwendung von Polyethylenen gemäss den Ansprüchen 1 bis 9 als Schlagfestigkeitsmodifizierungsmittel oder als Komponente eines derartigen Mittels.

12. Verwendung von Polyethylenen gemäss den Ansprüchen 1 bis 9 als Klebemittel oder Klebeschichten oder als Komponenten eines derartigen Mittels oder einer derartigen Schicht.

15 13. Verwendung von Polyethylenen gemäss den Ansprüchen 1 bis 9 als Heissriegelschicht oder als Komponente einer derartigen Schicht.

14. Verwendung von Polyethylenen gemäss den Ansprüchen 1 bis 9 als Haftschrift in einem Mehrschichtenfilm oder in einer Mehrschichtenfolie oder als Komponente eines derartigen Films oder einer derartigen Folie.

20 15. Verwendung von Polyethylenen gemäss den Ansprüchen 1 bis 9 als Verträglichkeitserhöhungsmittel oder Komponente eines derartigen Mittels.

16. Verwendung von Polyethylenen gemäss den Ansprüchen 1 bis 9 als Haftverbesserungsmittel von Kunststoffen und Füllstoffen oder als Komponente eines derartigen Mittels.

25

30

35

40

45

50

55

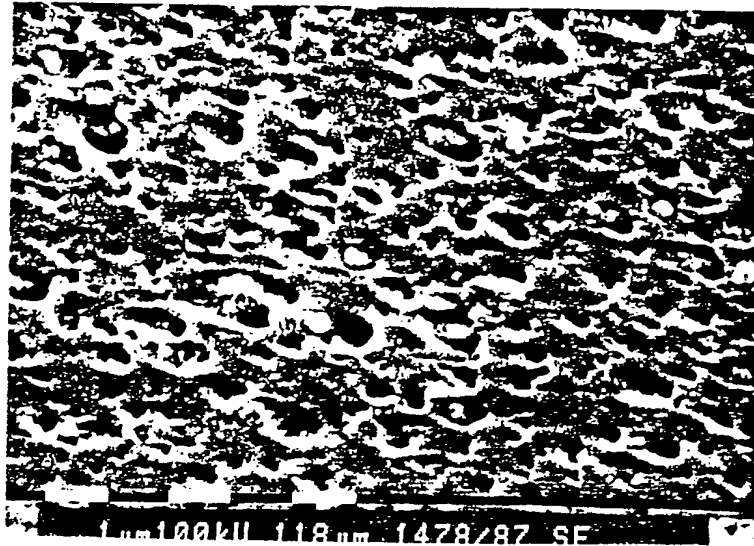


FIG 1

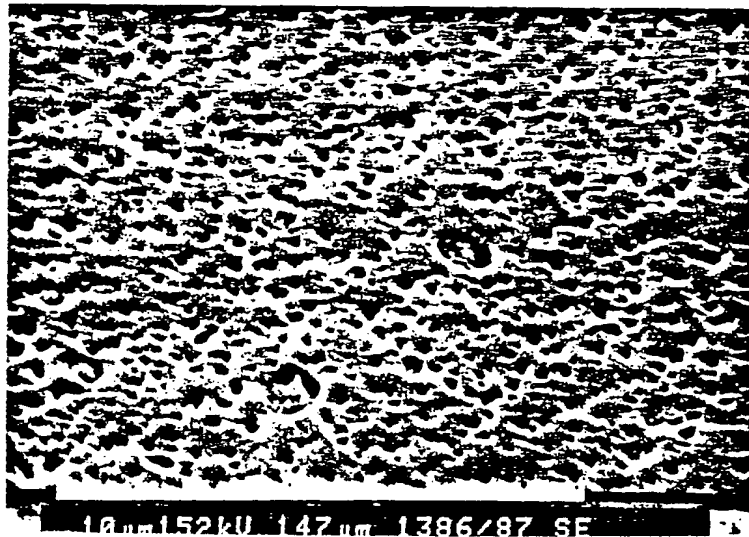


FIG 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 20 0680

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	US-A-4 440 911 (INOUE et al.) * Ansprüche; Spalte 2, Zeile 19 - Spalte 3, Zeile 26; Spalte 3, Zeile 59 - Spalte 4, Zeile 55 *	1-3,6, 12	C 08 F 255/02 // C 09 J 3/00 (C 08 F 255/02 C 08 F 22:06 C 08 F 212:08)
A	FR-A-1 322 448 (UNION CARBIDE CORP.) * Seite 2, Abschnitt 4 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 08 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17-11-1987	Prüfer MEULEMANS R.A.M.G.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)